ВИАМ/2007-204933

Фазовый состав и коррозионная стойкость магниевых сплавов

Г.И. Морозова

Октябрь 2007

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале *«Металловедение и термическая обработка металлов»*, №3, 2008г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Фазовый состав и коррозионная стойкость магниевых сплавов

Г.И. Морозова

Всероссийский институт авиационных материалов

Изучено влияние фазового состава литейных опытных и промышленных сплавов на основе систем Mg–Al, Mg–Al–Mn, Mg–Al–Zn–Mn и Mg–Zn–Zr, а также формы существования примесей железа и водорода на скорость коррозии сплавов в 3%-ном растворе NaCl. Обсуждена роль термической обработки в процессах наводороживания и фазообразования в сплаве МЛ5пч, а также водорода в образовании гидридов циркония и цирконидов цинка в сплавах системы Mg–Zn–Zr и их влияние на коррозионные и механические свойства сплава МЛ12.

Введение

Магниевые сплавы – это наиболее легкий конструкционный материал, обладающий высокой удельной прочностью, хорошими технологическими и эксплуатационными характеристиками. Основным сдерживающим фактором их применения в авиа- и автомобилестроении остается недостаточная коррозионная стойкость, особенно в условиях морского климата.

Обычно изменение коррозионных свойств магниевых сплавов в зависимости от легирования, содержания примесей и термической обработки объясняют образованием интерметаллидных соединений – катодов разной степени активности [1, 2]. Особое значение имеют примеси переходных элементов, в частности железа, содержание которого в магнии марки МГ95пч ограничивают тысячными долями процента. К числу неконтролируемых примесей можно отнести водород, концентрация которого в магниевых сплавах достаточно велика и зависит от легирования, условий хранения шихтовых материалов и сплавов. Обычно избыточным присутствием водорода в сплавах объясняют образование пор. Тем не менее, водород, как

растворенный в сплаве и интерметаллидах, так и связанный в гидриды переходных металлов, также может определять его эксплутационные характеристики.

Цель настоящей работы – изучение влияния примеси железа и водорода на фазообразование и коррозионную стойкость магния и его сплавов на основе систем Mg–Al, Mg–Al–Mn, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr.

Методика проведения исследований

Исследовали магний марок МГ90 и МГ95пч (повышенной чистоты); опытные сплавы системы Mg–Al–0,025%Fe и Mg–Al–Mn–0,025%Fe; наиболее применяемые литейные сплавы, приготовленные по стандартной технологии: МЛ5пч (Mg–7,5%Al–0,4%Zn–0,2%Mn–0,004%Fe) в литом состоянии и после термической обработки по режимам Т4 (нагрев при 420°С, 12 ч) и Т6 (режим Т4 + старение при 200°С, 8 ч); МЛ12 (Mg–4,5%Zn–0,72%Zr) в литом состоянии и после термической обработки по режимам Т1 (300°С, 6 ч) и Т6 (440°С, 6 ч + старение при 150°С, 50 ч).

Фазовый состав сплавов определяли методом физико-химического фазового анализа, основанного на электрохимическом изолировании фаз в различных электролитах с последующим исследованием изолятов рентгеноструктурным и химическим методами. Таким образом, получали информацию о количестве, химическом составе фаз, их кристаллической структуре [3]. Результаты фазового анализа сплавов сопоставляли с результатами коррозионных испытаний, которые проводили в течение 5 ч при полном погружении цилиндрических образцов (d=10 мм, l=50 мм) в 3%-ный водный раствор NaCl.

Скорость коррозии оценивали объемным методом по количеству выделившегося водорода с единицы поверхности в единицу времени. Предварительно поверхность образцов очищали от оксидов стеклянной шкуркой до неповрежденного слоя металла, промывали этиловым спиртом и выдерживали 24 ч в сухой атмосфере эксикатора.

Содержание водорода в металле определяли методом вакуумной экстракции [4], а концентрацию вакансий в магнии МГ90 – методом остаточного электросопротивления [5].

Результаты исследований и их обсуждение

Известно, что на коррозионные свойства магния и его сплавов влияет прежде всего примесь железа, которая находится в магнии МГ90 в виде включений частиц α-Fe. В связи с этим обычно для производства магниевых сплавов чаще всего применяют магний марки МГ95пч, содержание железа в котором ограничивают тысячными долями процентов. Обе марки различаются разной склонностью к наводороживанию. В магнии марок МГ90 и МГ95пч в состоянии поставки содержание водорода значительно выше (в большей степени – в магнии МГ95пч), чем в свежеприготовленном магнии (4–8 $см^3$/100 г) [6]. Повышенная растворимость водорода в магнии МГ95пч обусловлена содержанием в нем примеси титана (0,014%) в виде включений фазы β-Ti (результат рафинирования магния хлоридом титана). Обладая высокой абсорбционной способностью по отношению к водороду, включения этой фазы стимулируют повышенное насыщение им магния. После выдержки магния во влажной атмосфере эксикатора в течение месяца содержание водорода в нем увеличивается в несколько раз. При этом скорость коррозии магния обеих марок снижается почти в 2 раза.

На коррозионные свойства влияют также структурные дефекты, в частности вакансии. Как видно из результатов исследования (табл. 1), скорость коррозии магния находится в прямой зависимости от концентрации вакансий, интенсивно образующихся при нагреве по режиму Т4 и частично аннигилирующих при низкотемпературном отжиге по режиму Т6. Аналогичные результаты оценки влияния термической обработки на содержание водорода и скорость коррозии получены и для сплава МЛ5пч (табл. 2). Однако концентрацию вакансий в гетерофазном сплаве трудно оценить методом остаточного электросопротивления из-за вклада

межфазных границ. Тем не менее, по аналогии с результатами экспериментов, приведенными в табл. 1, можно предположить, что закалочные дефекты повышают растворимость водорода в сплаве. Высокое содержание водорода в сплаве, состаренном по режиму Т6, связано с выделением фазы $Mg_{17}Al_{12}$ и повышением протяженности межфазных границ, облегчающих диффузию водорода в глубь сплава.

Таблица 1.

Влияние термической обработки на концентрацию вакансий $C_в$, содержание водорода C_{H_2} и скорость коррозии $v_к$ магния марок МГ90 и МГ95

Марка магния	Термическая обработка	Fe, % (масс.)	$C_в$, % (ат.)	C_{H_2}, см^3/100г	$v_к$, см^3/см^2·ч
МГ90	Исходное состояние (литое)	0,045	3 10^{-3}	12/95	0,80/0,50
	Т4	0,047	160 10^{-3}	28/108	1,30/0,70
	Т6	0,037	100 10^{-3}	24/107	1,05/0,68
МГ95	Исходное состояние литое	0,004	–	26/138	0,11/0,05
	Т4	0,004	–	28/150	0,21/0,13
	Т6	0,004	–	25/126	0,17/0,11

Примечания: 1. Испытания на коррозию проводили в 3%-ном растворе NaCl при полном погружении образцов.

2. В числителе даны содержание водорода в сплаве C_{H_2} и скорость коррозии $v_к$, определенные до контакта с влажной атмосферой эксикатора, в знаменателе – после контакта в течение 30 суток.

Таблица 2.

Влияние термической обработки на скорость коррозии, содержание фаз и водорода в сплаве МЛ5пч

Термическая обработка	$v_к$, см^3/см^2·ч	Содержание фаз, % (масс.):		C_{H_2}, см^3/100 г
		$Mg_{17}Al_{12}$	Al_8Mn_5	
Литое состояние	0,11	5,7	0,38	22,3
Т4	0,41	Следы	0,35	49,1
Т6	0,16	5,3	0,34	68,3

Обычно повышение скорости коррозии сплава МЛ5пч в состоянии Т4 объясняют отсутствием в его структуре фазы $Mg_{17}Al_{12}$, которая является малоэффективным катодом [1]. На содержание в сплаве интерметаллидного соединения Al_8Mn_5 термическая обработка не влияет (табл. 2). Таким образом, основными факторами, определяющими коррозионную стойкость сплава МЛ5пч, являются структурные дефекты и содержание водорода.

Снижение скорости коррозии сплава МЛ5пч в литом и термически обработанном состояниях во времени обычно объясняют накоплением продуктов коррозии на поверхности сплава и изменением pH среды. Однако параллельно происходит растворение водорода в металле, способствующее затуханию коррозионных процессов в разной степени для литого и термически обработанного состояний (рис. 1). Длительный контакт сплава МЛ5пч с влажной атмосферой (более 40 суток) повышает скорость его коррозии в 3%-ном растворе NaCl.

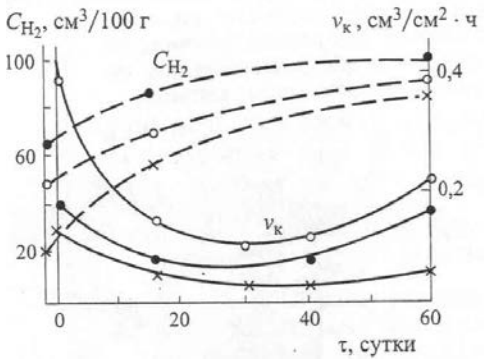

Рисунок 1. Зависимость скорости коррозии $v_к$ в 3%-ном растворе NaCl и содержания водорода в сплаве C_{H_2} от времени контакта с влажной атмосферой сплава МЛ5пч: × – в литом состоянии; о, • – после термической обработки по режимам Т4 и Т6 соответственно

Толщина наводороженного слоя сплава ограничивалась 1 мм. Это подтверждают результаты оценки скорости коррозии четырех образцов сплава МЛ5пч в литом состоянии, предварительно выдержанных в течение 30 суток во влажной атмосфере эксикатора (рис. 2). Перед коррозионными испытаниями образец *1* механически очищали от слоя оксидов; с образцов *2, 3, 4* снимали слои металла толщиной 0,25; 0,5 и 1,0 мм соответственно. По мере увеличения толщины снятого слоя скорость коррозии увеличивалась и при $h \geq 1$ мм достигала скорости коррозии сплава в исходном состоянии.

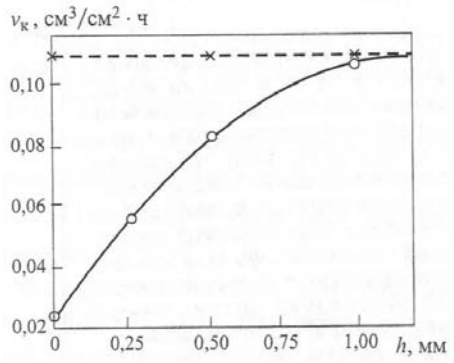

Рисунок 2. Изменение скорости коррозии литого сплава МЛ5пч
в 3%-ном растворе NaCl по сечению образца (*h* – расстояние от поверхности)
до (штриховая линия) и после (сплошная линия) контакта с влажной атмосферой

Легирующие элементы Al, Zn, Mn обладают низкой растворимостью водорода и не образуют гидридов. Основными факторами, определяющими наводороживание сплава МЛ5пч во влажной атмосфере, является его технологическое состояние и высокая растворимость водорода в магниевом твердом растворе. Не обнаружено влияние водорода на фазовый состав сплава МЛ5пч.

Коррозионную стойкость сплавов на основе систем Mg–Mn–0,025%Fe, Mg–Al–0,025%Fe, Mg–Al–Mn–0,025%Fe в литом состоянии определяет фазовый состав и прежде всего форма существования примеси железа (табл. 3). Известно [7, 8], что примесь железа является катализатором по отношению к реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности сплавов, ускоряющим коррозионные процессы. Эффективность этой примеси в значительной степени зависит от формы ее существования и может быть стимулирована или подавлена образованием интерметаллидных фаз или твердых растворов на основе других элементов. Легирование марганцем не влияет на коррозионную стойкость магния МГ95пч, но снижает скорость коррозии железосодержащего магния МГ90, являясь каталитическим ядом по отношению к включениям фазы α-Fe. Положительное действие марганца на сопротивление коррозии проявляется в результате образования фаз на основании твердых растворов в системе Fe–Mn: α-Fe(Mn) и β-Mn(Fe).

Таблица 3.

Влияние содержания алюминия на скорость коррозии $v_к$ и фазовый состав сплавов на основе систем Mg–0,025%Fe (I), Mg–0,5%Mn–0,025%Fe (II)

Al, % (масс.)	$v_к$, см^3/см^2·ч		Фазовый состав	
	I	II	I	II
0	0,75	0,10	α-Fe	β-Mn(Fe)
0,4	0,15	0,12	FeAl	β-Mn(Fe), AlMn
2,0	0,95	0,15	FeAl, Fe_2Al_5	AlMn, Al_8Mn_5
5,0	2,2	0,15	Fe_2Al_5, FeAl	Al_8Mn_5, AlMn
9,3	2,9	0,14	Fe_2Al_5	Al_8Mn_5

В двойных сплавах системы Mg–Al железо образует интерметаллидные соединения с алюминием разной каталитической активности (табл. 3). Наблюдается повышение коррозионной стойкости сплава Mg–0,025%Fe–0,4%Al, в котором образуется фаза FeAl. При содержании 2,0–9,0% Al увеличение скорости коррозии связано с образованием фазы Fe_2Al_5. При одинаковом количестве связанного в интерметаллиды железа наименьшей коррозионной стойкостью обладает сплав, в котором присутствует только это соединение. Фаза Fe_2Al_5 имеет дефектную кристаллическую структуру, что может усиливать его каталитические свойства. Характерно, что сплавы системы Mg–Al, приготовленные на магнии МГ95пч, имеют скорость коррозии в 10–15 раз ниже, чем сплавы с высоким содержанием железа, при одинаковых содержании алюминия в них и количестве фазы $Mg_{17}Al_{12}$.

В сплавах системы Mg–Al–Mn примесь железа растворена в фазах β-Mn, AlMn, Al_8Mn_5 и практически не влияет на их коррозию независимо от кристаллической структуры и количества фаз.

Иначе по отношению к примеси железа и водороду ведут себя сплавы, легированные цирконием, в частности сплав МЛ12 (Mg–4,5%Zn–0,72%Zr). Известно, что высокая коррозионная стойкость сплавов, легированных цирконием, связана с его рафинирующим действием и осаждением примеси железа в виде фазы Fe_2Zr [6]. Установлено [9], что уже при введении

0,2–0,3% Zr содержание железа в сплаве системы Mg–Zn снижается до 0,002–0,004%, при этом повышается его коррозионная стойкость.

Водород в сплавы поступает прежде всего с лигатурой Mg–(12–16)%Zr в виде гидрида δ-ZrH, гидриднитрида $ZrN_{0,4}H_{1,1}$, а также в виде α-Zr с искаженной кристаллической ГПУ-решеткой (*a*=0,328 нм, *c*=0,522 нм), возможно, из-за высокого содержания в нем водорода. В результате в сплаве МЛ12 наряду с частицами первичной фазы Zn_2Zr_3 может присутствовать гидрид ε-ZrH_2 (рис. 3) и в некоторых случаях гидрид α-ZrH. Суммарное количество этих фаз незначительно. Однако игольчатая морфология и их локальное скопление может быть источником зарождения трещин.

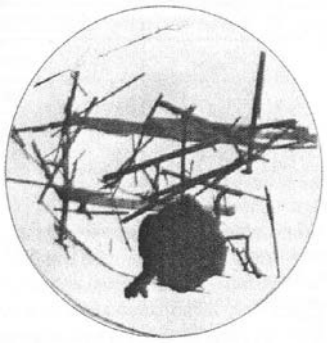

Рисунок 3. Изолированные нитевидные частицы гидрида ε-ZrH_2 и кубоидная частица фазы Zn_2Zr_3 в сплаве МЛ12, ×5000

Известно, что выделение фазы Mg_2Zn_3 по границам зерен снижает коррозионную стойкость сплава МЛ12 благодаря увеличению межфазных границ и действию этой фазы как эффективного катода на реакцию деполяризации водорода в коррозионно-активной среде. Отмечается повышение скорости коррозии сплавов с увеличением содержания в них цинка и применением термической обработки, включающей низкотемпературный режим старения (Т6). Это объясняют повышением общего количества катодных участков в структуре сплавов за счет появления дополнительных фаз MgZn и Zn_2Zr (табл. 4). Гетерофазность сплавов системы Mg–Zn–Zr ухудшает сопротивление коррозии, но повышает их прочностные характеристики при снижении пластичности, особенно после

термической обработки по режиму Т6 из-за образования гексагональной фазы Лавеса Zn_2Zr, охрупчивающей сплав.

Таблица 4.

Химический и фазовый состав, механические и коррозионные свойства сплавов системы Mg–Zn–Zr

Состояние	Содержание элементов, %		Фазовый состав	Количество цирконидов, %		$v_к$, см^3/см^2·ч	Механические свойства		
	Zn	Zr		Zn_2Zr_3, ε-ZrH_2	Zn_2Zr		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Сплав МЛ12									
Литое	4,5	0,72	Mg_2Zn_3, Zn_2Zr_3, ε-ZrH_2	0,08	0,40	0,06	215	100	7,0
Т1			Mg_2Zn_3, Zn_2Zr_3, ε-ZrH_2	0,10	0,38	0,05	235	130	6,5
Т6			Mg_2Zn_3, Zn_2Zr, Zn_2Zr_3	0,08	1,29	0,19	260	150	5,5
Опытный сплав									
Литое	8,5	0,88	Mg_2Zn_3, Zn_2Zr_3, ε-ZrH_2	0,09	0,47	0,26	230	148	8,1
Т1			Mg_2Zn_3, Zn_2Zr_3, ε-ZrH_2	0,12	0,50	0,26	256	174	7,5
Т6			Mg_2Zn_3, MgZn, Zn_2Zr, Zn_2Zr_3	0,10	1,60	0,73	286	208	5,5

Примечание. Механические свойства определяли на отдельно отлитых в песчаную форму образцах диаметром *d*=2 мм.

Фаза Лавеса может быть причиной брака крупногабаритных отливок из сплава МЛ12 с повышенным содержанием водорода. Так, в дефектной отливке фаза Лавеса распределена неравномерно с образованием компактных скоплений или двумерных выделений в центральной зоне отливки (рис. 4). В результате термических напряжений, возникающих при кристаллизации сплава, по строчкам фазы Лавеса развиваются трещины. Места ее скопления обогащены водородом. Анализ содержания водорода в периферийной и центральной зонах отливки показал его прямое влияние на количество фазы Лавеса и скорость коррозии в 3%-ном растворе NaCl (табл. 5). Локальным лазерным масс-спектральным методом в зоне компактного скопления фазы Zn_2Zr установлено, что содержание водорода в ней достигает 85 см^3/100 г. При этом гидриды циркония не обнаружены. Это дает основание предполагать, что водород растворяется в фазе Лавеса, локализуясь, по-видимому, в тетраэдрических пустотах ее кристаллической решетки.

Рисунок 4. Слоистые скопления фазы Лавеса Zn_2Zr в центральной зоне крупногабаритной отливки из сплава МЛ12, ×1000

Таблица 5.

Влияние содержания водорода в сплаве МЛ12 на количество фазы $ZrZn_2$ и скорость коррозии

Зона отливки	C_{H_2}, см^3/100 г	$ZrZn_2$, % (масс.)	$v_к$, см^3/см^2·ч
Периферия	30	0,20	0,05
Середина	62	0,58	0,20
Центр	74	0,75	0,32

Слоистая ликвация связана с изменением растворимости водорода в сплаве при его переходе из жидкого состояния в твердое. Скопление водорода перед фронтом кристаллизации способствует восходящей диффузии циркония и цинка вследствие высокого химического сродства циркония к водороду и цинку. В зонах концентрационного насыщения элементов плотноупакованная гексагональная кристаллическая структура фазы Лавеса наиболее выгодна с точки зрения компактного заполнения пространства.

Фазовый состав, форма существования примесей железа и водорода, а также структурные дефекты существенно влияют на физико-химическое состояние поверхности магниевых сплавов, определяющее их коррозионное поведение в химически активных средах и способы защиты от коррозии.

Выводы

Примесь железа нерастворима в магнии МГ90 и присутствует в нем в виде фазы α-Fe, что является причиной его низкой коррозионной стойкости в 3%-ном растворе NaCl. Легирование алюминием (в количестве более 5%) повышает скорость коррозии магния МГ90, что связано с образованием фазы Fe_2Al_5.

Легирование марганцем магния МГ90 и сплавов системы Mg–Al, содержащих примесь железа, значительно повышает их коррозионную

стойкость. Ингибирующее действие марганца проявляется в результате образования фаз β-Mn, AlMn, Al_8Mn_5, в которых растворена вся примесь железа. Скорость коррозии практически не зависит от кристаллической структуры и количества этих фаз в сплавах.

На примере магния МГ90, термически обработанного по режимам Т4 и Т6, показано, что его коррозия зависит от концентрации закалочных дефектов, в частности вакансий, частично аннигилирующих в процессе низкотемпературного отжига. Скорость коррозии сплава МЛ5пч определяется прежде всего режимами термической обработки и дефектностью структуры независимо от содержания фазы $Mg_{17}Al_{12}$.

При контакте магния МГ90 и МГ95, а также сплава МЛ5 с влажной атмосферой концентрация водорода в них повышается в 3–4 раза. При этом водород в основном сосредоточен в поверхностном слое (до 1 мм), что является одной из причин затухания коррозионных процессов.

Примесь железа в сплавах системы Mg–Zn–Zr практически полностью осаждается в виде фазы Fe_2Zr при рафинировании металла. При содержании 4,5–8,5% Zn и 0,5–0,8% Zr в сплаве МЛ12 присутствуют фазы Mg_2Zn_3, MgZn, Zn_2Zr, Zn_2Zr_3, ε-ZrH_2 в разном сочетании в зависимости от режимов термической обработки и содержания водорода. Термическая обработка по режиму Т6 способствует максимальному выделению фазы Лавеса и увеличению скорости коррозии сплава в 3%-ном растворе NaCl.

Повышенное содержание водорода в сплаве МЛ12 является причиной слоистой ликвации циркония и цинка в центральной зоне отливки. В результате в местах скопления легирующих элементов выделяется фаза Лавеса $ZrZn_2$ в виде непрерывных образований, по которым образуются трещины. Наблюдается прямая зависимость содержания фазы Лавеса и скорости коррозии от концентрации водорода в различных частях крупногабаритной отливки из сплава МЛ12.

Список литературы:

1. Тимонова М.А. Коррозия и защита магниевых сплавов. М.: Машиностроение, 1964. 265 с.
2. Магниевые сплавы: Справочник, ч. 1. Металловедение магния и его сплавов. Область применения. М.: Металлургия, 1978. С. 182.
3. Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Козлова М.Н. и др. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 336 с.
4. Сокольская Л.Н. Газы в легких металлах. М: Металлургиздат, 1969. 115 с.
5. Нечаев Ю.С. Методы изучения точечных дефектов кристаллической решетки // Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов: Сборник. М.: Машиностроение, 1971. С. 159–178.
6. Вяткин И.П., Кечин В.А., Мушков С.В. Рафинирование и литье первичного магния. 1974. 150 с.
7. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С. др. Кинетика электродных процессов. М. 1952. С. 154.
8. Улиг Г. Химия поверхности и ее роль в катализе: Сборник статей. М.: ИЛ. 1960. 429 с.